Über β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester

Die katalytische Reduktion des α- und β-Naphtonitrils

Eine neue gravimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Becherer

aus Rust (Baden)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1924

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548816_0111

Über β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester

Die katalytische Reduktion des α- und β-Naphtonitrils

Eine neue gravimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Fritz Becherer

aus Rust (Baden)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1924

Herrn *Fritz Becherer* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Juni genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen und entliehen werden:

1. In der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. In der Universitätsbibliothek Basel.
3. In der Schweizerischen Landesbibliothek Bern.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter.

Basel, den 3. Juni 1924.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN
UND SCHWESTERN
GEWIDMET

Über β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester[1])

Die vorliegende Untersuchung sollte ein Teil jener grösseren Arbeit sein, welche *Rupe* und seine Mitarbeiter schon längere Zeit beschäftigt, nämlich die Darstellung eines genügend stark optisch aktiven primären Alkoholes mit bestimmten Eigenschaften. Dieser Zweck ist, um es gleich vorweg zu nehmen, nicht erreicht worden. Dafür kamen wir aber zu bemerkenswerten Ergebnissen, indem das Problem der Darstellung eines optisch aktiven Körpers mit 3 asymmetrischen Kohlenstoffatomen von einer ganz neuen Seite beleuchtet werden konnte.

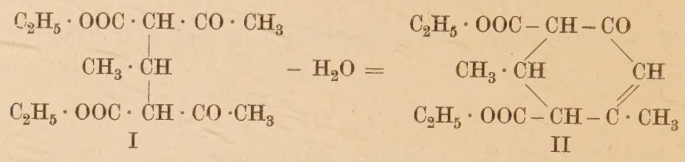
In einer aussergewöhnlich schönen Arbeit hat der für die Wissenschaft leider viel zu früh verstorbene *Knoevenagel* gezeigt, dass sich β-Ketoester vom Typus des Acetessigesters mit aliphatischen Aldehyden unter dem Einfluss von Piperidin usw. bequem kondensieren lassen zu Körpern vom Typus des β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylester (Formel I, s. u.).

Wir gingen zu unserer Untersuchung vom Acetessigsäure-menthylester aus, und erhielten aus ihm bei der Kondensation mit Acetaldehyd und Piperidin zwei Kondensationsprodukte, die sich durch Schmelzpunkt (200° und 152°) und Löslichkeit wesentlich voneinander unterschieden und ebenfalls verschiedene Semicarbazone gaben. Allerdings entstanden nicht immer beide Formen, sondern in der Mehrzahl der Fälle nur die eine hochschmelzende Form vom Smp. 200°.

Andrerseits gingen wir aber auch aus vom *Knoevenagel*'schen β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylester (Formel I) und konnten daraus durch Erhitzen mit Menthol einen Monomenthylester darstellen, von dem nur eine Form erhalten wurde. Aus ihm entstand beim Erhitzen mit einer weiteren Molekel Menthol ein Dimenthylester, und derselbe Körper bildete sich auch aus dem *Knoevenagel*'schen Diäthylester beim Erhitzen mit zwei Molekeln Menthol. Hierbei entstand aber ausschliesslich der niedrig schmelzende Körper vom Smp. 152°. Merkwürdigerweise geht der Körper vom Smp. 152°, der nach dem ersten Verfahren dargestellt wurde, beim Umkrystallisieren aus Benzol in den höher schmelzenden vom Smp. 200° über . Diese beiden Körper waren vollkommen identisch und gaben dieselben Semicarbazone.

[1]) *Rupe* und *Becherer;* Helv. **7**, 670 (1924).

Knoevenagel hat weiter gezeigt, dass seine Ester äusserst leicht — mit Spuren von Chlorwasserstoffgas — übergehen in Ringe, deren Konstitution von ihm genau festgestellt worden ist.



Genau ebenso geht auch jeder der beiden Menthylester unter denselben Bedingungen in einen Ring über. Beide Ringe unterscheiden sich ebenfalls wieder durch Schmelzpunkt und Löslichkeit. Ebenso geben sowohl die beiden ursprünglichen Ester, als auch die beiden Ringe verschiedene Semicarbazone.

Wir haben also folgende Umlagerungen:

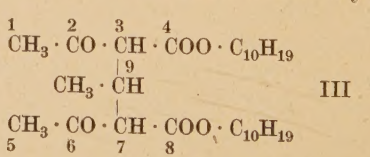
1. Bei der Synthese bei tiefer Temperatur entsteht hauptsächlich, in den meisten Fällen sogar ausschliesslich, der Körper vom Smp. 200° und nur wenig und ausnahmsweise der Körper vom Smp. 152°.

2. Der *Knoevenagel*'sche β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylester liefert bei der Umsetzung mit Menthol bei hoher Temperatur (150°) nur den Körper vom Smp. 152°.

3. Versucht man den bei der Synthese in der Kälte in kleiner Menge entstandenen Körper vom Smp. 152° aus heissem Benzol umzukrystallisieren, so erhält man wieder den Körper vom Smp. 200°, dagegen zeigt der durch Umsetzung des *Knoevenagel*'schen Körpers mit Menthol erhaltene diese Eigenschaft nicht. Man sieht also, dass sich beide Körper ineinander umlagern lassen, und man kann nicht behaupten, dass der eine stabiler wäre als der andere. Unerklärlich bleibt vorläufig noch, dass der durch Umkrystallisieren aus Benzol umgelagerte Körper vom Smp. 200° eine beträchtlich höhere Drehung aufweist als der bei der Synthese entstandene, und offenbar auch etwas anomale Rotationsdispersion besitzt.

Wie ist nun die Isomerie dieser verschiedenen Körper zu erklären?

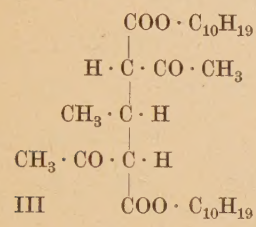
Dadurch, dass zwei Molekeln des symmetrischen Acetessigsäurementhylesters verbunden werden durch die Gruppe $CH_3 \cdot \overset{|}{C} \cdot H$, werden die beiden Kohlenstoffatome bei 3 und bei 7 asymmetrisch,



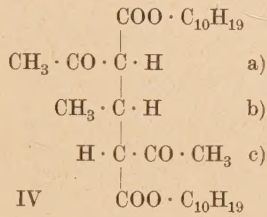
und können deswegen in zwei Formen auftreten, die wir mit +A–A bezeichnen. Das mittelständige Kohlenstoffatom 9 kann dadurch ebenfalls asymmetrisch werden. Würde ein gewöhnlicher Diäthyl-

ester vorliegen, so müsste der Körper natürlich inaktiv sein und müsste erst gespalten werden. In unserm Falle ist er von vorneherein optisch aktiv (als Menthylester).

Es wäre nun zunächst an folgende beiden Formen zu denken:



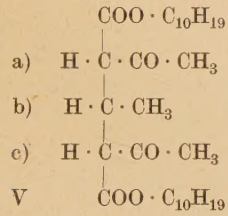
III



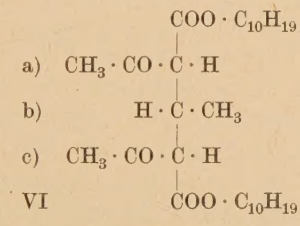
IV

In diesem Falle würden die beiden Gruppen $CH_3 \cdot CO \cdot \overset{|}{C} \cdot H$ (a und c) reine rechts- oder links-Formen sein. Nun kommt aber in Betracht, dass die beiden Körper so sehr leicht unter dem Einfluss von Spuren von Salzsäuregas in einen Ring übergehen. Das wäre bei der Konfiguration III und IV nicht möglich, sondern nur dann, wenn unter dem Einfluss der Säure die zur Ringbildung begünstigte Form entstünde.

Wir glauben deshalb einer anderen Auffassung den Vorzug geben zu müssen, nach der bei der Synthese von vorneherein die für die Ringbildung begünstigte Form entsteht:



V

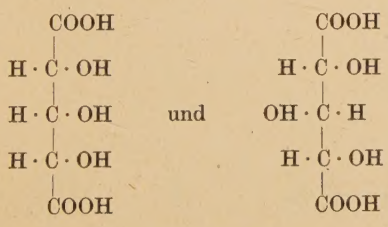


VI

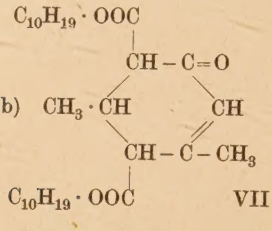
Die beiden Gruppen a) und c) hätten dann entgegengesetzte Vorzeichen, so dass die Gruppe b) ebenfalls asymmetrisch ist und in zwei Formen auftreten könnte[1]).

---

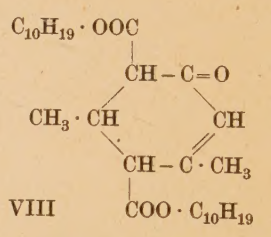
[1]) Die Verhältnisse liegen hier etwas anders, als beispielsweise bei den beiden inaktiven Pentiten (deren Konfigurationsformel zum Vergleiche herangezogen werden könnte) oder den beiden inaktiven Trioxy-glutarsäuren aus Ribose und aus Xylose vom Smp. 170—171° und 152°, weil in unseren Substanzen die Carboxyle mit dem optisch aktiven Komplex des Menthols besetzt sind, so dass die Körper optisch aktiv sein müssen.



Was besonders bemerkenswert erscheint, ist der Umstand, dass jeder der beiden Menthylester bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffgas einen vom andern verschiedenen Ring liefert.



VII



VIII

Möglich ist, dass auch hier das mittelständige Kohlenstoffatom b als ein asymmetrisches beteiligt ist, doch kann man ruhig davon absehen, da bei der Synthese von Ringdicarbonsäuren stets die Entstehung von cis- und trans-Isomeren möglich ist. Aus dem hochschmelzenden β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester ist auch hier der hochschmelzende Dimethyl-1,3-cyclohexen-6-on-5-dicarboxyl-dimenthylester-2,4 entstanden, und da dieser auch der schwerer lösliche ist, könnte man ihm die fumaroïde Transform geben (VIII).

Die Untersuchung der Rotationsdispersion und die optische Aktivität kommt hier erst in zweiter Linie als wesentlich in Betracht. Leider sinkt das Drehungsvermögen bei mehreren dieser Körper unter diejenige Grenze, bei welcher sich die nie zu vermeidenden Ablesungsfehler bereits als sehr störend für die Berechnung der Konstanten bemerkbar machen[1]). Der β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester vom Smp. 200° dreht noch gerade stark genug ($\alpha_D = 4{,}39°$) und seine Rotationsdispersion entspricht dem Typus eines normal dispergierenden Mentholesters (P.R.D. = 113); normal dürfte auch noch der zweite Ester Smp. 152° sein, mit ihm übereinstimmend der aus dem Diäthylester und Menthol entstandene Körper vom Smp. 152°. Dass die Konstanten nicht mehr genau stimmen, ist auf die äusserst geringe (abgelesene) Drehung zurückzuführen. Was nun die beiden Ringe betrifft, so zeigt der höher schmelzende fumaroïde Ester Smp. 185° (aus dem Dimenthylester Smp. 200°) normale Rotationsdispersion, dagegen ist diese bei dem zweiten ringförmigen Körper zweifellos anomal.

---

[1]) *Rinderknecht*, Diss. Basel 1924.

	Lösungsmittel u. % der Lösg.		C	D	$E_{(Hg)}$	F	d_4^{20}	$\frac{[F]}{[C]}$	λ_α	λ_0^2	P. R. D.
Dimenthylester Smp. 200° aus Menthyl-acetessigester . .	Benzol 10 %	α	3,52	4,39	5,18	6,80	0,8958	1,93	684,95	0,02766	113,9
		$[\alpha]^{20}$	39,30	49,01	57,83	75,91					
Dimenthylester Smp. 152° aus Acetessigsäure-menthylester	Benzol 5 %	α	0,93	1,17	1,39	1,93	0,8836	2,07	638,30	0,03590	120,90
		$[\alpha]^{20}$	21,05	26,48	31,46	43,79					
Dimenthylester Smp. 152° aus Menthol + *Knœvenagel*'schem Diäthylester	Benzol 5 %	α	1,01	1,23	1,46	2,00	0,8988	1,99	680,44	0,03780	132,29
		$[\alpha]^{20}$	22,47	27,37	32,49	44,50					
Menthyl-äthylester Smp. 154° aus Menthol + *Knœvenagel*'schem Diäthylester	Benzol 5 %	α	1,08	1,31	1,58	2,09	0,9037	1,93	714,69	0,02703	117,30
		$[\alpha]^{20}$	23,90	28,99	34,97	46,25					
Ring (aus dem Dimenthylester vom Smp. 200°)	Benzol 10 %	α	2,01	2,49	2,97	3,90	0,8924	1,94	690,70	0,03387	127,10
		$[\alpha]^{20}$	22,52	27,90	33,28	43,70					
Ring (aus dem Dimenthylester vom Smp. 152°)	Benzol 10 %	α	3,59	4,49	5,14	6,35	0,8951	1,77	726,90	0,01986	—
		$[\alpha]^{20}$	40,10	50,27	57,43	70,95					
Umgelagerter Körper aus Körper vom Smp. 152, dargestellt aus Acetessigsäure-menthylester	Benzol 10 %	α	4,84	6,09	7,14	9,24	0,8955	1,91	928,90	0,02087	134,00
		$[\alpha]^{20}$	54,05	68,01	79,73	103,18					

Experimentelles.

1. β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester (Formel III).

a) Darstellung aus Acetessigsäure-menthylester.

Die von *Knoevenagel*[1]) beschriebene Kondensation von Acetessigester mit Acetaldehyd unter Verwendung von einigen Tropfen Piperidin als Kondensationsmittel lässt sich recht gut auch mit Acetessigsäure-menthylester ausführen[2]).

Zur Darstellung der Kondensationsprodukte werden 3,4 gr (0,1 Mol.) frisch destillierter Acetaldehyd und 48 gr (0,1 Mol) reiner Acetessigsäure-menthylester (durch Umsetzung aus dem Äthylester und Menthol erhalten[3])) gut gemischt, und unter sehr guter Kühlung 0,5 gr Piperidin, gelöst in etwas Alkohol, zugefügt. Das Einsetzen der Reaktion gibt sich sehr bald durch abgeschiedene Wassertröpfchen zu erkennen. Die Temperatur muss durch sehr gute Eiskühlung unter $+5^0$ gehalten werden. Da oft nach Stunden noch Erwärmung eintreten kann, lässt man ungefähr 6 Stunden in Eiswasser stehen. Das ursprünglich teigige Reaktionsprodukt wird nach ca. 10 Stunden dünnflüssig und erscheint durch ausgeschiedenes Wasser getrübt. Man überlässt die Masse an einem kühlen Ort ruhig sich selbst, bis sie zu einem festen Krystallkuchen erstarrt ist, wozu 2—3 Tage erforderlich sind. Nun wird der neu gebildete Körper in viel heissem Alkohol gelöst und diese Lösung ohne Wasserzusatz der Abkühlung überlassen. Es scheidet sich die eine Form des β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylesters in zentimeterlangen seidenglänzenden Nadeln aus. Sie besitzen einen Smp. von 200^0.

0,1668 gr Subst. gaben 0,1491 gr H_2O und 0,4352 gr CO_2

$C_{30}H_{50}O_6$ Ber. C 71,10 H 9,95%

Gef. „ 71,18 „ 10,00%

Polarisation: $p = 10{,}0\%$; $D_4^{20} = 0{,}8958$; $L = 1{,}0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	$E_{(Hg)}$	F
α^{20}	− 3,52	− 4,39	− 5,18	− 6,80
$[\alpha]^{20}$	− 39,30	− 49,01	− 57,83	− 75,91

Die 10-proz. Benzollösung ist als solche bei 20^0 eben noch existenzfähig. Sobald die Lösung unter 20^0 abgekühlt wird, erstarrt sie zu einer gelartigen, fluoreszierenden, von Krystallflimmern durchsetzten Masse.

Das Filtrat wird auf das halbe Volumen eingedampft und eine weitere Krystallisation dieses Körpers vom Smp. 200^0 in etwas unreinerer Form gewonnen.

In den Mutterlaugen befindet sich ein zweiter Körper von derselben prozentualen Zusammensetzung wie der oben beschriebene.

[1]) A. **281**, 104 (1894). [2]) Vergl. Soc. **85**, 46 (1904).
[3]) A. **395**, 87 (1913).

Der Unterschied der beiden zeigt sich nur im optischen Verhalten, in der Löslichkeit und im Schmelzpunkt.

Er zeigt nach vielmaliger fraktionierter Krystallisation einen konstanten Smp. von 152°—153°. Leider war er nur bei einer von sieben ausgeführten Synthesen isolierbar.

0,1720 gr Subst. gaben 0,4434 gr CO_2 und 0,1554 gr H_2O

$C_{30}H_{50}O_6$ Ber. C 71,10 H 9,05%
Gef. „ 71,13 „ 10,11%

In Benzol lässt sich von diesem Körper nur eine 5-proz. Lösung herstellen.

Polarisation: $p = 5{,}0\%$; $D_4^{20} = 0{,}8836$; $L = 1{,}0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	$H_{(Hg)}$	F
α^{20}	− 0,93	− 1,17	− 1,39	− 1,93
$[\alpha]^{20}$	− 21,05	− 26,48	− 31,46	− 43,79

Umlagerung des β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylesters Smp. 152° in das Isomere vom Schmelzpunkt 200°.

Wird die Benzollösung des β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylesters vom Smp. 152° verdunstet und der ausgeschiedene Körper bei 100° getrocknet, dann zeigt er ganz verschiedene Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt ist jetzt 200°. Der Mischschmelzpunkt mit dem unter 1a erhaltenen β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimethylester vom Smp. 200° gibt keine Depression. Ebenso stimmt das Semicarbazon des umgelagerten Körpers mit demjenigen des Körpers, welcher unter 1a beschrieben ist, vollkommen überein; nur seine optische Aktivität hat sehr stark zugenommen (siehe Einleitung). Seine Löslichkeit in Benzol ist ebenfalls grösser geworden, so dass eine 10-proz. Lösung sehr gut hergestellt werden kann.

Polarisation: $p = 10{,}0\%$; $D_4^{20} = 0{,}8955$; $L = 1{,}0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	$E_{(Hg)}$	F
α^{20}	− 4,84	− 6,09	− 7,14	− 9,24
$[\alpha]^{20}$	− 54,05	− 68,01	− 79,73	− 113,18

b) Darstellung aus β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylester.

Dieser Ester wird erhalten, wenn man Acetessigester und Acetaldehyd mit Piperidin als Katalysator in Eiskühlung kondensiert. Smp. 79°—80°[1]).

Um daraus den β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester darzustellen, werden 28,6 gr (0,1 Mol.) vom obigen mit 30,8 gr (0,1 Mol.) Menthol vermischt und in einem Destillierkolben im Ölbad 6 Stunden

[1]) A. **281**, 104 (1894).

auf 150°—160° erhitzt. Der abgeschiedene Äthylalkohol wird aufgefangen und es kann an seiner Zunahme bequem das Fortschreiten der Reaktion beobachtet werden. Nach ca. 5 Stunden ist der umgesetzte Alkohol abdestilliert (ca. 1,5 gr). Der Kolbeninhalt erstarrt bald zu einer gelbgefärbten Krystallmasse. Man nimmt in heissem Alkohol auf, setzt ungefähr $^1/_3$ des Volumens Wasser zu und lässt dann erkalten. Der neue Körper schiesst in feinen kugeligen Nadelbüscheln an und hat nach dem Trocknen schon den richtigen Schmelzpunkt 152°—153°, welcher sich durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr ändert.

Der Mischschmelzpunkt mit dem unter a) erhaltenen Körper vom Schmelzpunkt 152° zeigt keine Depression. Es entsteht bei dieser Reaktion nur dieser eine Körper.

Polarisation: $p = 5{,}0\%$; $D_4^{20} = 0{,}8988$; $L = 1{,}0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	$E_{(Hg)}$	F
α^{20}	− 1,01	− 1,23	− 1,46	− 2,00
$[\alpha]^{20}$	− 22,47	− 27,37	− 32,49	− 44,50

2. Semicarbazon des β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylesters.

2 gr Ester vom Smp. 200° wurden gelöst in 220 cm³ warmem Alkohol (er ist darin sehr schwer löslich) und zu der abgekühlten Lösung 2 gr Semicarbazid-chlorhydrat in möglichst wenig Wasser und 2 gr fein pulverisiertes Kaliumacetat gegeben. Nach 24 Stunden ist die Bildung des Semicarbazons beendet. Giesst man nun wie gewöhnlich die alkoholische Lösung in Wasser, so entsteht ein stärkekleisterartiger, nicht filtrierbarer Brei. Um diese unangenehme Erscheinung zu vermeiden, wird die heisse Lösung langsam mit so viel heissem Wasser versetzt, dass sie eben noch klar bleibt, und zur Abkühlung beiseite gestellt. Das Semicarbazon krystallisiert dann in winzigen, schneeweissen Nädelchen vom Smp. 196—197°.

0,1952 gr Subst. gaben 12,2 cm³ N_2 (9°; 747 mm)
$C_{31}H_{53}O_6N_3$ Ber. N 7,46%
Gef. „ 7,36%

3. Semicarbazon der beiden Körper Smp. 152° synthetisch und durch Verdrängungsreaktion erhalten.

Die Semicarbazone dieser beiden chemisch identischen Körper wurden in genau gleicher Weise dargestellt, wie unter 2 beschrieben. Sie zeigen auch grosse Neigung, gelatinöse Niederschläge zu bilden und werden deshalb unter Beobachtung der bei 2 beschriebenen Vorsichtsmassregel umkrystallisiert. Weisse, verfilzte Nadeln. Sie besitzen ein und denselben Schmelzpunkt von 165—166°.

a) Semicarbazon des Körpers Smp. 152° durch Synthese erhalten.

0,1235 gr Subst. gaben 7,9 cm³ N_2 (10°; 751 mm)
$C_{31}H_{53}O_6N_3$ Ber. N 7,46%
Gef. „ 7,532%

b) Semicarbazon des Körpers Smp. 152° durch Verdrängungsreaktion erhalten.

0,1258 gr Subst. gaben 8,1 cm³ N_2 (10°; 747 mm)
$C_{31}H_{53}O_6N_3$ Ber. N 7,46%
Gef. „ 7,541%

4. Dimethyl-1,3-cyclohexen-6-on-5-dicarboxyl-dimenthylester-2,4.
(Formeln VII und VIII.)

a) Aus dem β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester. Smp. 200°.

Leitet man in eine absolut ätherische Lösung von β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester einige wenige Blasen Chlorwasserstoffgas ein[1]), so beginnt diese Lösung sich nach kurzer Zeit durch abgeschiedenes Wasser zu trüben. Unter Wasserabspaltung hat sich ein neuer ringgeschlossener Körper gebildet.

Zur vollständigen Kondensation wird 24 Stunden stehen gelassen, dann die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wird auf dem Wasserbad abgedampft und der weisse, schön krystallisierte Rückstand in wenig heissem Alkohol aufgenommen. Der neue Körper ist darin bedeutend leichter löslich als der ursprüngliche. Aus der mit etwas Wasser versetzten Lösung scheidet sich ein dicker Brei von weissen feinen Nadeln aus. Smp. 185°—186°.

Auffallenderweise gelang diese Ringbildung unter Wasserabspaltung nur mit frisch umkrystallisierten Körpern, dagegen nicht mit älteren Präparaten.

0,1642 gr Subst. gaben 0,4427 gr CO_2 und 0,1460 gr H_2O
$C_{30}H_{48}O_5$ Ber. C 73,72 H 9,90%
Gef. „ 73,56 „ 9,95%

Polarisation: $p = 10{,}0\%$; $D_4^{20} = 0{,}8924$; $L = 1{,}0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	$E_{(Hg)}$	F
α^{20}	− 2,01	− 2,49	− 2,97	− 3,90
$[\alpha]^{20}$	− 22,52	− 27,90	− 33,28	− 43,70

Semicarbazon des Dimethyl-1,3-cyclohexen-6-on-5-dicarboxyl-dimenthylester-2,4. Smp. 185°.

Die Darstellung geschah in der üblichen Weise durch Zusammenbringen gleicher Mengen der Komponenten in Alkohol und Zusatz von Kaliumacetat.

Das Semicarbazon, aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, besitzt einen Smp. 179—180°.

0,2150 gr Subst. gaben 14,2 cm³ N_2 (10°; 740 mm)
$C_{31}H_{51}O_5N_3$ Ber. N 7,70%
Gef. „ 7,67%

b) Aus dem β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester. Smp. 152°.

Auch dieser Körper geht in absolut ätherischer Lösung unter der kondensierenden Wirkung einiger Blasen Chlorwasserstoffgas in ein

[1]) *Knoevenagel*, A. **281**, 106 (1894).

Derivat des Cyclohexens über. Es kommt beim Verdunsten des Äthers als Öl heraus und wird erst durch längeres Stehen fest. Aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert bildet es äusserst feine, weisse Nädelchen vom Smp. 137°—138°.

0,2140 gr Subst. gaben 0,5776 gr CO_2 und 0,1911 gr H_2O

$C_{30}H_{48}O_5$	Ber. C 73,72	H	9,90%
	Gef. „ 73,63	„	10,00%

Polarisation: $p = 10{,}0\%$; $D_4^{20} = 0{,}8951$; $L = 1{,}0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	$E_{(Hg)}$	F
α^{20}	– 3,59	– 4,49	– 5,14	– 6,53
$[\alpha]^{20}$	– 40,10	– 50,27	– 57,43	– 70,95

Semicarbazon des Dimethyl-1,3-cyclohexen-6-on-5-dicarboxyl-dimenthylester-2,4 Smp. 137°.

Die Darstellungsweise ist für alle Körper dieser Reihe dieselbe. Das Semicarbazon hat die unangenehme Eigenschaft, beim Pulverisieren sich elektrisch aufzuladen. Es spritzt dann in diesem Zustand bei der geringsten Berührung nach allen Richtungen weg und haftet fest an den Wänden des Wägeglases. Es schmilzt konstant bei 104—105°.

0,1915 gr Subst. gaben 12,5 cm^3 N_2 (11°; 742 mm)

$C_{31}H_{51}O_5N_3$	Ber. N	7,70%
	Gef. „	7,56%

5. β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-menthyl-äthylester.

$$C_{10}H_{19} \cdot OOC \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$$
$$|$$
$$CH_3 \cdot CH$$
$$|$$
$$C_2H_5 \cdot OOC \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$$ [1])

Wird auf ein Mol. β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylester nur ein Mol. Menthol unter sonst gleichen Bedingungen wie bei 1b einwirken gelassen, so findet Verdrängung nur einer Äthylgruppe statt und es entsteht ein Menthyl-äthylester der β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure.

28,6 gr ($^1/_{10}$ Mol.) β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylester werden mit 14,5 gr ($^1/_{10}$ Mol.) Menthol in einem Destillierkölbchen im Ölbad auf 150°—160° erhitzt, nach ca. 6 Stunden hört die Alkoholabspaltung auf. Der feste, schwach braun gefärbte Kolbeninhalt wird in wenig heissem Alkohol gelöst und abfiltriert. Beim Erkalten scheiden sich weisse, seidendünne Nadeln aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Smp. von 154°—155° besitzen.

0,1732 gr Subst. gaben 0,4226 gr CO_2 und 0,1396 gr H_2O

$C_{22}H_{36}O_6$	Ber. C 66,63	H	9,15%
	Gef. „ 66,56	„	9,02%

[1]) Die sterische Konfiguration soll durch diese Formel nicht wiedergegeben werden.

Polarisation: $p = 5{,}0\%$; $D_4^{20} = 0{,}9037$; $L = 1{,}0$ dm; in Benzollösung.

	C	D	$E_{(Hg)}$	F
α^{20}	– 1,08	– 1,31	– 1,58	– 2,09
$[\alpha]^{20}$	– 23,90	– 28,99	– 34,97	– 46,25

Eine Molekel dieses Esters mit einer Molekel Menthol erhitzt gibt denselben Dimenthylester, wie er durch direkte Einwirkung von zwei Mol. Menthol auf ein Mol. β-Menthyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylester schon früher erhalten wurde.

Semicarbazon des β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-menthyl-äthylesters.

Mit Semicarbazid-chlorhydrat reagiert der Menthyl-äthylester in derselben Weise wie die entsprechenden Dimenthylester unter Bildung eines Monosemicarbazons. Ringschliessung, wie sie *Knoevenagel*[1]) bei der Bildung seiner Oxime beobachtet hatte, konnte nicht erreicht werden.

Der Smp. des Semicarbazons liegt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 169—170°.

0,1486 gr Subst. gaben 11,75 cm³ N_2 (10°; 743 mm)

$C_{23}H_{37}N_3O_5$ Ber. N 9,26%

Gef. „ 9,20%

6. Versuch der Reduktion des β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-menthyl-äthylester nach Bouveault und Blanc.

10 gr Ester werden gelöst in 100 cm³ heissem, absolutem Alkohol und in dünnem Strahl, unter Rühren, auf 10 gr in Scheiben geschnittenes Natrium gegossen. Nachdem die Hauptreaktion vorüber ist, wird noch so viel Alkohol zugegeben, als zur Lösung des überschüssigen Natriums nötig ist, hierauf vorsichtig Wasser, bis die erst fest werdende Masse wieder flüssig geworden ist. Dann unterwirft man den Kolbeninhalt der Wasserdampfdestillation.

Aus dem Destillat liessen sich 4,2 gr Menthol, Sdp. 11 mm 100—101°, isolieren. Der alkalische Rückstand wurde zur Entfernung des in überwiegender Menge entstandenen Harzes ausgeäthert, dann durch Ansäuern der wässrigen Lösung 1,4 gr einer Säure vom Sdp. 11 mm 195° gewonnen. Auf ihre nähere Untersuchung wurde verzichtet, da das Ziel die Gewinnung eines primären Alkohols war.

7. Verseifungsversuche mit dem β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester Smp. 200°.

Es gelang *Knoevenagel* durch Verseifung des β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-diäthylesters mit 10-proz. Schwefelsäure zu einem Keton, dem 3,5-Dimethyl-cyclohexen-4-on-1 zu kommen. Leider glückte uns die Gewinnung eines, möglicherweise optisch aktiven, Ketons aus dem Dimenthylester nicht.

Folgende Verseifungsversuche wurden ausgeführt:

1. 40 gr β-Methyl-α,α'-diacetyl-glutarsäure-dimenthylester wurden mit 400 gr 10-proz. Schwefelsäure während 20 Stunden gekocht. Der ursprünglich in der Lösung suspendierte krystalline Körper hatte einem halbfesten Brei von Menthol und anderen Abbauprodukten Platz gemacht. Ein niedrigsiedender ketonartiger Körper konnte daraus nicht erhalten werden.

[1]) A. **281**, 113 (1894).

2. 40 gr Ester wurden mit so viel heissem Alkohol übergossen, dass eine klare Lösung entstand, dann 24 Stunden am Rückflusskühler mit 400 cm^3 10-proz. Schwefelsäure gekocht. Auch hier resultieren harzige Klumpen, aus denen kein Keton befreit werden konnte.

3. Eine Lösung von 20 gr Ester in 250 cm^3 Eisessig (zu seiner Lösung notwendig) wurden mit 20 gr 10-proz. Schwefelsäure während 20 Stunden gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Sodalösung etwas neutralisiert und dann ausgeäthert. Nach Verdampfen des getrockneten Äthers konnten bei der darauffolgenden Vakuumdestillation folgende Fraktionen erhalten werden:

Badtemp.	Vakuum	Sd.-temp.	Bemerkungen
80°	11 mm	55— 80°	einige Tropfen
98°	10 mm	83— 85°	ca. 1 gr
120°	10 mm	100—105°	11,2 gr Menthol
140°	10 mm	112°	wenige Tropfen
200°	10 mm	fällt	—

Die Fraktion 83—85° konnte Keton enthalten. Es gelang uns aber weder die Darstellung des Oxims noch Semicarbazons oder Phenylhydrazons.

Die katalytische Reduktion des α- und β- Naphtonitriles

Sonderabdruck aus
HELVETICA CHIMICA ACTA
Volumen VI Fasciculus Quintus.

Die katalytische Reduktion des α- und β-Naphtonitriles

von

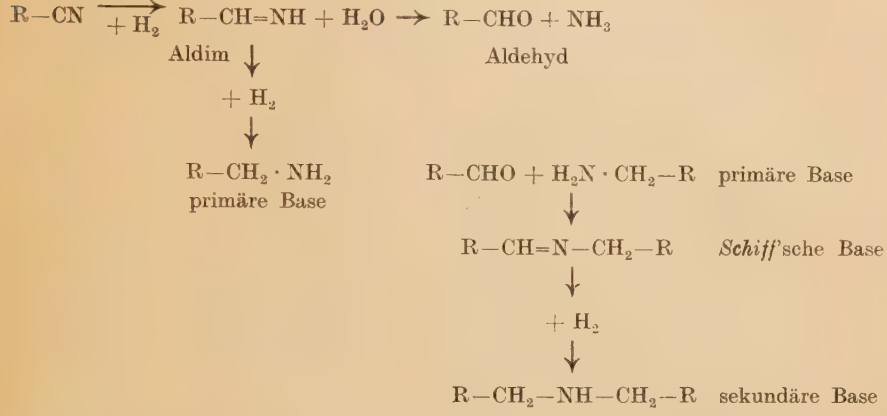
H. Rupe und F. Becherer.

(31. VIII. 23.)

Theoretisches.

Die Reduktion der beiden Naphtonitrile verläuft sehr ähnlich wie die des Benzonitrils, hier wie dort wird zuerst ein Aldim gebildet, das sodann zum Teil zu primärem Amin weiter reduziert, zum Teil zu Naphtaldehyd und Ammoniak hydrolysiert wird. Der grösste Teil des primären Amines vereinigt sich mit dem Aldehyd zu einer Schiff'-

schen Base, und diese lagert 2 Atome Wasserstoff an, was zur Bildung eines sekundären Amines führt.



Die *Schiff*'sche Base aus α-Naphtaldehyd und α-Naphtomethylamin ist offenbar leicht löslich und wird deshalb glatt bis zur sekundären Base, dem Di(naphtomethyl)amin reduziert, die analoge Verbindung der β-Reihe dagegen ist in Alkohol und Essigester so schwer löslich, dass sie nicht weiter, oder nur zu einem sehr kleinen Teile hydriert wird, so dass bei der Reduktion des β-Nitrils viel weniger sekundäre Base erhalten wird als aus dem α-Nitril. Ein Wechsel der Versuchsbedingungen, besonders der Menge des Lösungsmittels, blieb nicht ohne Einfluss auf die Menge und die Art der Reduktionsprodukte. So konnte einmal, als bei grösserer Verdünnung gearbeitet wurde, aus dem α-Cyanid neben dem Naphtaldehyd auch der α-Naphtomethylalkohol erhalten werden. Ebenso gelang es auch, die entsprechende β-Verbindung zu gewinnen. Man sieht, dass die Art und Weise, wie die Reduktion der beiden Naphtonitrile verläuft, vollkommen vergleichbar ist mit der katalytischen Hydrierung der aliphatisch-aromatischen Nitrile vom Typus des Benzylcyanides[1]) und der von dem Einen von uns und *E. Hodel* in der vorstehend mitgeteilten Untersuchung beschriebenen Cyanide; immerhin verdient hervorgehoben zu werden, dass Benzonitril sich insofern ein wenig von den übrigen bisher untersuchten Cyaniden absondert, als bei seiner Reduktion verhältnismässig viel primäre Base gebildet wird. Der Umstand, dass bei der Reduktion des β-Naphtonitrils die *Schiff*'sche Base in grösserer Menge erhalten werden konnte, dürfte wohl besonders für den von uns angenommenen Verlauf der Hydrierung sprechen.

[1]) *Rupe* und *Glenz*, Helv. **5**, 937 (1922).

Experimentelles.

Versuche, die als Ausgangsmaterial verwandten Naphtonitrile nach der Methode von *T. Sandmeyer* darzustellen, gaben trotz mannigfaltiger Variation der Arbeitsmethoden und der Versuchsbedingungen keine befriedigenden Ausbeuten.

Es wurden aus 100 gr Naphtylamin bestenfalls 18 gr Cyanid erhalten. Diese Menge entspricht nur ca. 11% der Theorie.

Die Nitrile wurden dann nach den alten Vorschriften von *Merz* und *Mühlhauser*[1]) durch Destillation eines Gemisches von naphtalinsulfosaurem Natrium mit gelbem Blutlaugensalz dargestellt. Die nicht besonders gute Ausbeute konnte durch Verwendung von Kaliumcyanid an Stelle von Kaliumferrocyanid und durch 24-stündiges Mischen der Komponenten in der Kugelmühle bedeutend verbessert werden. Die Rohausbeute konnte durch diese unscheinbare Abänderung der Arbeitsweise von 45% auf 60% des angewandten sulfosauren Salzes gebracht werden. Das Destillationsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt und das übergegangene Nitril durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt. Das α-Naphtonitril ging bei einem Druck von 12 mm bei 148°—149° über, das β-Naphtonitril bei demselben Druck bei 156°—158°.

Reduktion von α-Naphtonitril.

30 gr α-Naphtonitril wurden in 150 cm³ Alkohol, 130 cm³ Wasser und 90 cm³ Essigester gelöst und nach Zusatz von 65 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Aufgenommen wurden in 19 Stunden und 5 Minuten 8665 cm³ Wasserstoff. Die berechnete Menge für 2 H_2 wäre 9410 cm³, angelagert wurden somit 92,5%.

Folgende Tabelle möge den Gang der Hydrierung veranschaulichen:

Zeit	2h	4h	6h	8h	10h	12h	14h	16h	18h	19h
Aufgenommen cm³ H_2 in Zeiteinheit . .	1880	1030	1035	790	500	420	360	1300	880	465
Total aufgenommen cm³ H_2	1880	2910	3945	4730	5230	5660	6020	7320	8200	8665

[1]) B. **3**, 709 (1870).

Der Katalysator musste mehreremale durch Einleiten von Luft aktiviert werden, um die Hydrierung zu Ende führen zu können.

Trägt man die aufgenommenen cm^3 Wasserstoff auf der Ordinate, die Zeiteinheit auf der Abscisse eines Koordinatensystems auf, so erhält man folgendes Kurvenbild.

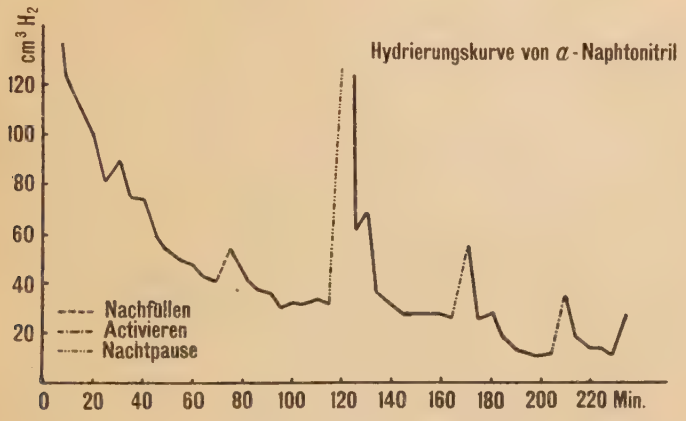


Fig. 1.

Nachfüllen, d. h. Nachfüllen des Wasserstoff-Messapparates.
Aktivieren, d. h. durch Einleiten von Luft.

Durch das Reaktionsgemisch wurde solange Wasserdampf geleitet, bis kein Öl mehr überging.

A. *Wasserdampfdestillat:* Riecht stark nach Ammoniak. Das mit Salzsäure angesäuerte Produkt wurde erschöpfend ausgeäthert.

a) Ätherlösung: Da die Vermutung nahelag, dass der Ätherextrakt den eventuell bei der Reduktion gebildeten Aldehyd enthalte, wurde er 36 Stunden mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Es gelang jedoch nicht, einen festen Körper, die gesuchte Bisulfitverbindung, zu isolieren. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Zwischen 152° und 154° ging ein hellgelbes, nicht unangenehm riechendes Öl über. Nochmals destilliert zeigt es einen Sdp. 152° (12 mm). Ausbeute 4,5 gr.

Die Bildung eines Semicarbazons und die Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung liessen trotz Ausbleibens der Bisulfitverbindung auf den α-Naphtaldehyd schliessen. Zu seiner Identifizierung

wurde auf übliche Weise sein Semicarbazon dargestellt und analysiert. Das Semicarbazon des α-Naphtaldehyds zeigt nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol mit einem geringen Zusatz von Wasser den Smp. 219°. Es bildet blassgelbe, sehr feine, verfilzte Nädelchen, schwer löslich in kaltem Alkohol.

0,2153 gr Subst. gaben 47,7 cm³ N_2 (12°, 735 mm)

$C_{12}H_{11}N_3O$ Ber. N 19,62%

Gef. „ 19,52%

b) Wässerig-salzsaure Lösung: Durch Eindampfen wurde das salzsaure Salz der gebildeten primären Base verunreinigt mit Salmiak gewonnen. Durch Behandlung mit absolutem Alkohol gelingt es leicht, das Chlorhydrat der Base vom Salmiak, der darin unlöslich ist, zu trennen. Zur Reinigung wurde es aus wenig Wasser umkrystallisiert. Es bildet farblose, federfahnenartig vereinigte, nadelförmige Blättchen. Die Analyse stimmt auf salzsaures primäres Naphtomethylamin:

0,2588 gr Subst. gaben 16,5 cm³ N_2 (11°, 743 mm)

0,4340 gr Subst. gaben 0,1803 gr AgCl

0,1945 gr Subst. gaben 0,1427 gr AgCl

$C_{11}H_{12}NCl$ Ber. N 7,31% Cl 18,34%

Gef. „ 7,39% „ 18,16; 18,33%

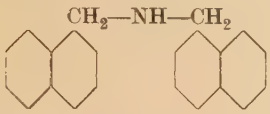
Der Vorrat an Chlorhydrat der primären Base wurde mit verdünnter Natronlauge behandelt und dadurch die Base in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers zeigte sie bei einem Druck von 12 mm einen Siedepunkt von 162°—164°. Schwachgelbes, an der Luft rauchendes Öl. Eine Spur davon mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, gibt tiefblaue Färbung.

B. *Mit Wasserdampf nicht flüchtig:* Der gesamte Kolbenrückstand wurde im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung getrocknet und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Das Chlorhydrat der sekundären Base, des sekundären Di(naphtomethyl)amines, fällt als blassgelbes Pulver aus. Es ist ziemlich schwer löslich auch in

heissem Wasser, lässt sich aber daraus umkrystallisieren und bildet dann farblose, verfilzte Nadeln. Ausbeute ca. 15 gr.

0,1567 gr Subst. gaben 0,4551 gr CO_2 und 0,0832 gr H_2O
0,3101 gr Subst. gaben 11,1 cm³ N_2 (11°, 745 mm)
0,2626 gr Subst. gaben 0,0614 gr AgCl

$C_{22}H_{20}NCl$ Ber. C 79,14 H 6,04 N 4,20 Cl 10,62%
Gef. „ 79,23 „ 5,94 „ 4,16 „ 10,58%



Die freie Base lässt sich leicht darstellen aus dem Chlorhydrat durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge und Äther. Die Ätherlösung wird, nachdem die Krystalle des salzsauren Salzes verschwunden sind, abgehebert, verdampft, und zur vollständigen Entfernung des Äthers evakuiert. Das Di(naphtomethyl)amin bleibt als blassgelbe krümmelige Masse zurück. Durch öfteres Umkrystallisieren aus heissem Benzin bekommt man die Base in blassgelben, kugeligen Krystallaggregaten vom Smp. 62°. Sie ist nicht destillierbar.

Mit den meisten anorganischen Säuren bildet das Di(naphtomethyl)-amin recht schwer lösliche Salze. Dargestellt wurden: Chlorid, Chlorat, Perchlorat, Jodid, Jodat, Bromid und Bromat. Das Nitrat zeichnet sich durch eine solch' ausserordentliche Schwerlöslichkeit aus, dass es zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure benützt werden kann[1]). Die Analyse des salpetersauren Salzes gab folgende Resultate:

0,3906 gr Subst. gaben 25,3 cm³ N_2 (12°, 740 mm)
$C_{22}H_{20}N_2O_3$ Ber. N 7,49%
Gef. „ 7,43%

Relativ leicht löslich sind nur das phosphorsaure, das schwefelsaure und das essigsaure Salz. Versuche, ein Nitrosamin darzustellen, scheiterten an der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrates, da es schon beim Hinzufügen eines Tropfens Salzsäure zur essigsauren Lösung der Base ausfiel.

Bei einem zweiten Reduktionsversuch hat es sich gezeigt, dass sowohl die Menge der Substanz wie auch die Menge des Lösungsmittels eine nicht zu unterschätzende Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit sowohl als des Reaktionsverlaufes bewirken.

[1]) Helv. **6**, 674 (1923).

60 gr α-Naphtonitril, gelöst in 1300 cm³ 50-proz. Alkohol und 300 cm³ Essigester, wurden mit 120 gr Katalysator der Hydrierung unterworfen.

Nachfolgend der Hydrierungsverlauf:

Zeit	2h	4h	6h	8h	10h	12h
Aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit	3610	2730	2130	3100	2500	660
Total aufgenommen cm³ H_2 . .	3610	6340	8470	11570	14070	14730

Zeit	14h	16h	18h	20h	22h	24h
Aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit	1220	740	730	810	190	280
Total aufgenommen cm³ H_2 . .	15940	16690	17420	18230	18420	18700

Die Summe der in der Zeiteinheit aufgenommenen cm³ Wasserstoff, als Funktion der Zeit aufgetragen, gibt folgendes graphisches Bild:

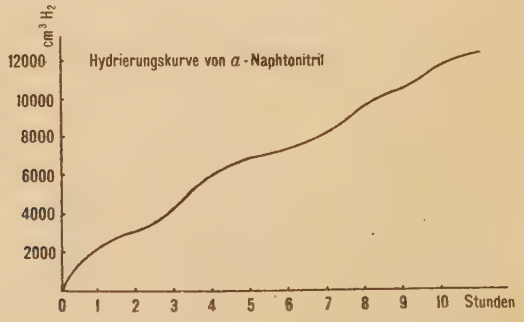


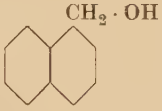
Fig. 2.

Berechnete Menge Wasserstoff für 2 H_2 18 820 cm³
Aufgenommene Menge „ 18 700 „

Die Aufarbeitung in derselben Weise wie bei Versuch 1 durchgeführt, ergab:

2,5 gr salzsaures Salz der primären Base,
26 „ „ „ „ sekundären Base,

keinen Aldehyd, dafür aber 8 gr eines festen Körpers, der zum Teil mit Wasserdampf übergegangen war, teilweise aber auch aus dem Kolbenrückstand ausgeäthert wurde. Von der beigemengten sekundären Base konnte er leicht dadurch getrennt werden, dass die Base durch Einleiten von Salzsäure-Gas als Chlorhydrat gefällt wurde, während er in der Ätherlösung zurückblieb. Die vom Niederschlag abfiltrierte Lösung wurde mit dem Extrakt des Wasserdampfdestillats vereinigt, der Äther verdampft und der Rückstand der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei einer Temperatur von 163° und einem Druck von 12 mm geht der Körper als farblose, in der Vorlage bald erstarrende Flüssigkeit über. Sein Smp. ist nach zweimaliger Destillation 60°. Wir vermuteten in ihm den durch Reduktion des Aldehydes entstandenen Alkohol. In der Tat liess er sich mit Chromsäure in den Aldehyd vom Sdp. 152° (12 mm) überführen. Der Körper ist demnach der schon von *Bamberger* und *Lodter*[1]) aus Naphtobenzylamin mit Natriumnitrit dargestellte „Naphtobenzylalkohol" = α-Naphtylcarbinol



0,1642 gr Subst. gaben 0,5021 gr CO_2 und 0,0917 gr H_2O

$C_{11}H_{10}O$ Ber. C 83,54 H 6,33%
Gef. „ 83,44 „ 6,25%

Bei jeder Reduktion entstehen nicht unbedeutende Mengen brauner Harze, ca. 12 gr aus 60 gr Nitril, vermutlich Kondensationsprodukte des Aldehydes.

Hydrierung von β-Naphtonitril.

Die Reduktion des β-Naphtonitrils wurde in derselben Weise und unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die des α-Nitrils. Ganz

[1]) B. **21**, 258 (1889).

unerwarteterweise ist die Reduktionsdauer in diesem Falle viel kürzer, während man dies viel eher von dem α-Naphtonitril erwarten sollte. Es hat sich allerdings gezeigt, dass der Reaktionsverlauf ein etwas anderer ist und es ist auch dieser Tatsache zuzuschreiben, dass die aufgenommene Menge Wasserstoff 70% der theoretischen Menge kaum überstieg.

Folgendes sind die Verhältnisse, wie sie für eine erste Hydrierung angewandt wurden.

10 gr β-Naphtonitril, gelöst in 150 cm³ 50-proz. Alkohol und 90 cm³ Essigester = 240 cm³ Lösungsmittel wurden in üblicher Weise im Kohlendioxydstrom mit 25 gr Nickelkatalysator versetzt und mit Wasserstoff geschüttelt. Von den berechneten 3130 cm³ wurden nur 2330 cm³ aufgenommen, entsprechend 71,2%.

Folgende Tabelle zeigt in Intervallen von je 15 Minuten den Hydrierungsverlauf, der 2 Stunden 15 Minuten in Anspruch nahm:

Zeit	15′	30′	45′	1h	1h 15′	1h 30′	1h 45′	2h	2h 15′
Aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit .	360	325	290	240	175	370	230	170	60
Total aufgenommen cm³ H_2	360	695	985	1225	1400	1770	2000	2170	2230

Nachstehende Kurve ergibt sich, wenn die Summe der aufgenommenen cm³ Wasserstoff als Funktion der Zeit in einem Koordinatensystem aufgetragen wird:

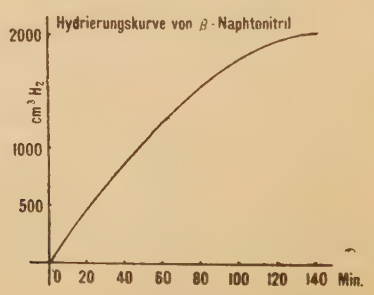


Fig. 3.

Trägt man hingegen die in der Zeiteinheit aufgenommenen cm^3 als Funktion der Zeit auf, so bekommt die Kurve folgende Form:

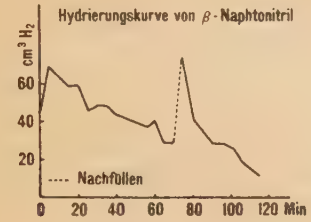


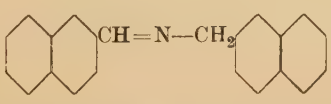
Fig. 4.

Das Reduktionsgemisch wurde in genau derselben Weise, wie beim α-Naphtonitril beschrieben, aufgearbeitet. Bei der Wasserdampfdestillation, bei der auch viel Ammoniak überging, schäumte die Flüssigkeit stark auf und es erweckte den Anschein, als ob sich das Tonpulver vom Nickel getrennt hätte. Diese Mutmassung erwies sich später allerdings als falsch.

Im Wasserdampfdestillat war keine primäre Base und nur eine Spur des β-Naphtaldehydes, die eben reichte zur Bestimmung des Smp. 58° und zur Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung. Auch aus dem Kolbenrückstand liess sich durch Ätherextraktion eine sekundäre Base extrahieren, deren salzsaures Salz nur 3 gr betrug. Der Rest musste also in Äther unlöslich irgendwie im Rückstand stecken.

Der Katalysator, der seine schwarze Farbe mit einer erdgrauen vertauscht hatte (diese Erscheinung wurde bei der Reduktion des α-Naphtonitrils nie beobachtet), wurde abgenutscht und mit heissem Alkohol behandelt, in der Hoffnung, irgend etwas isolieren zu können. Aber es löste sich nichts. Erst durch Auskochen mit Benzol gelang es, einen in perlmutterglänzenden Schuppen krystallisierenden Körper in einer Ausbeute von 7 gr zu isolieren. Smp. des reinen Körpers 175°.

Die Analyse stimmt auf die Schiff'sche Base folgender Konstitution:

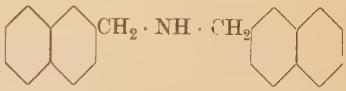


0,1642 gr Subst. gaben 0,5384 gr CO_2 und 0,0850 gr H_2O
0,1789 gr Subst. gaben 0,5856 gr CO_2 und 0,0936 gr H_2O
0,4330 gr Subst. gaben 18,3 cm^3 N_2 (11°, 738 mm)

$C_{22}H_{17}N$	Ber. C 89,45	H 5,80	N 4,75%
	Gef. „ 89,29; 89,32	„ 5,79; 5,85	„ 4,86%

Während bei der Reduktion des α-Naphtonitrils dieses, sicher als Zwischenprodukt auftretende Kondensationsprodukt von Aldehyd mit primärer Base, nicht gefasst werden kann, sondern direkt weiter hydriert wird zur sekundären Base, entzieht sich beim β-Naphtonitril die *Schiff*'sche Base infolge ihrer Schwerlöslichkeit der weiteren Hydrierung.

Die freie sekundäre Base β-Di(naphtomethyl)amin



(siehe oben) wurde analog der α-Base aus ihrem salzsauren Salz durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge dargestellt. Sie krystallisiert aus Benzin leichter und in erkennbaren kugelig vereinigten Nadelbüscheln. Smp. 80°.

Ihre Salze zeichnen sich auch durch relative Schwerlöslichkeit aus, die aber lange nicht zu vergleichen ist mit der der Salze der α-Base. Sie lässt sich aus diesem Grunde auch nicht zu Nitratbestimmungen verwenden.

0,3140 gr Subst. gaben 11,5 cm³ N_2 (11°, 742 mm)
0,2072 gr Subst. gaben 0,0488 gr AgCl

$C_{22}H_{20}NCl$ Ber. N 4,20 Cl 10,62%
Gef. „ 4,24 „ 10,50%

Eine zweite Reduktion zeitigte folgende Resultate:

50 gr β-Naphtonitril, gelöst in 1200 cm³ 50-proz. Alkohol und 200 cm³ Essigester, wurden mit 100 gr Katalysator und Wasserstoff geschüttelt. Aufgenommen wurden 11 160 cm³ Wasserstoff. Berechnete Menge H_2 = 15 680 cm³, mithin aufgenommen 71,1% in 6 Stunden, 30 Minuten.

Zeit	30′	1h	1h 30′	2h	2h 30′	3h	3h 30′
Aufgenommen cm³ H_2 in der Zeiteinheit	2270	1470	1740	1780	1430	690	630
Total aufgenommen cm³ H_2 . .	2270	3740	5480	7260	8690	9380	10010

Zeit	4^h	4^h 30′	5^h	5^h 30′	6^h	6^h 30′
Aufgenommen cm^3 H_2 in der Zeiteinheit	500	210	150	140	130	20
Total aufgenommen cm^3 H_2	10510	10720	10870	11010	11140	11160

Die in der Zeiteinheit aufgenommenen cm^3 Wasserstoff als Funktion der Zeit graphisch dargestellt, zeigt folgenden Kurvenverlauf:

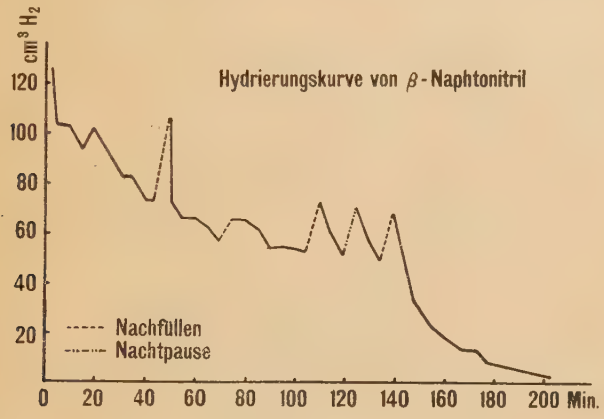
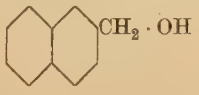


Fig. 5.

Die Aufarbeitung wurde diesmal insofern abgeändert, als versucht wurde, die sekundäre Base mit alkoholischer Oxalsäurelösung als Oxalat zu isolieren. Es gelingt wohl, das Oxalat schneeweiss auszufällen, aber seine Alkohollöslichkeit verhindert vollständige Ausfällung, und Wasserzusatz scheidet die Verunreinigungen mit aus, so dass diese Methode wieder aufgegeben wurde zugunsten der Reinigung über das Chlorhydrat.

Die Menge des gewonnenen salzsauren Salzes betrug 6 gr, die der *Schiff*'schen Base 25 gr, ausserdem konnte diesmal noch ein Körper vom Smp. 80° isoliert werden. Es war das nächstliegende, in ihm einen Alkohol, β-Naphtylcarbinol,



wie ein solcher bei der Reduktion des α-Naphtonitrils erhalten wurde, zu suchen. In der Tat stimmen seine Eigenschaften, Smp. 80°, Sdp.

178°, 12 mm, mit denen dieses Körpers überein[1]). Oxydation gibt den β-Naphtaldehyd, Smp. 59°.

0,1531 gr Subst. gaben 0,4690 gr CO_2 und 0,0848 gr H_2O

$C_{11}H_{10}O$ Ber. C 83,54 H 6,33%
Gef. „ 83,61 „ 6,19%

Zum Schlusse mögen die Gesamtresultate, wie sie die vorstehend beschriebenen Hydrierungen ergaben, zusammengestellt werden:

30 gr α-Naphtonitril gaben		60 gr α-Naphtonitril gaben	
Aldehyd	4,5 gr	Alkohol	8,0 gr
primäre Base	1,2 „	primäre Base	2,0 „
sekundäre Base	13,0 „	sekundäre Base	23,0 „
10 gr β-Naphtonitril gaben		**50 gr β-Naphtonitril gaben**	
Aldehyd	Spuren	Alkohol	7,5 gr
sekundäre Base	2,6 gr	sekundäre Base	5,4 „
Schiff'sche Base	7,0 „	*Schiff*'sche Base	25,0 „

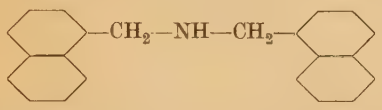
Basel, Anstalt für Organische Chemie.

[1]) *Bamberger* und *Böckmann*, B. **20**, 1118 (1888).

Eine neue gravimetrische Bestimmung der Salpetersäure[1])

Im Anschluss an die vor kurzem veröffentlichte Mitteilung von *Rupe* und *Glenz*[2]) über die Reduktion von Nitrilen mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickelkatalysator haben wir auch α- und β-Naphtonitril auf diese Weise reduziert. Ausführliche Mitteilung über diese Arbeiten wird demnächst erfolgen.

Wir erhielten in guter Ausbeute bei der Reduktion des α-Naphtonitrils eine sekundäre Base, das α-Dinaphto-dimethylamin.



Das Nitrat dieser Base zeichnet sich durch eine so aussergewöhnliche Schwerlöslichkeit aus, dass es uns schien, als ob dieses Amin mit Vorteil zur quantitativen, gravimetrischen Bestimmung der Salpetersäure benutzt werden könnte. Diese Annahme hat sich in der Tat als richtig erwiesen. Das Dinaphto-dimethylamin eignet sich in vortrefflicher Weise für den genannten Zweck und wir glauben, dieses Verfahren empfehlen zu können.

Man verwendet die Base in Form ihres Acetates als 10-proz. Lösung in 50-proz. Essigsäure. Zwar krystallisiert das Acetat aus der Lösung aus, geht aber bei Wasserbadtemperatur wieder in Lösung.

Versetzt man eine konzentrierte Nitratlösung, die ungefähr 0,1 gr Kaliumnitrat in 200 cm^3 Wasser enthält, mit einigen Kubikzentimetern Basenacetat, so fällt augenblicklich ein voluminöser, krystalliner, perlmutterglänzender Niederschlag aus. Führt man die Fällung in der Kälte aus, so erhält man nach dem Auswaschen mit 1-proz. Essigsäure meist zu hohe Zahlen, besonders wenn andere Anionen, wie Chlorion, Sulfation usw. zugegen sind. Das kommt daher, dass der in diesem Fall feinkrystallin, voluminös ausfallende Niederschlag ein ungemein grosses Adsorptionsvermögen besitzt. Diesem Übelstand kann begegnet werden, wenn man die Ausfällungen in sehr verdünnter, kochend

[1]) *H. Rupe* und *F. Becherer*, Helv. **6**, 674 (1923).
[2]) *H. Rupe* und *K. Glenz*, Helv. **5**, 937 (1922).

heisser Lösung ausführt. Die mit dem Acetat versetzte Nitratlösung bleibt zunächst klar, beim Erkalten aber fallen langsam flimmernde Blättchen, oft zu büscheligen Aggregaten vereinigt, aus, deren Korn viel gröber ist, als wenn kalt ausgefällt wurde. (Ob kalt oder warm ausgefällt, immer erhält man den Niederschlag in krystalliner, gut und an der Pumpe rasch filtrierbarer Form.) Die gröberen Krystalle haben offenbar ein viel geringeres Adsorptionsvermögen, so dass wir auf diese Weise genau stimmende Analysen durchführen konnten. Da das Dinaphto-dimethylamin eine relativ schwache Base ist, so wurde anfangs immer mit 1-proz. Essigsäure nachgewaschen. Es hat sich aber in der Folge als überflüssig erwiesen, so dass bei späteren Versuchen reines Wasser angewandt wurde.

Folgende quantitative Bestimmungen wurden ausgeführt:

Nr.	gr KNO_3	Lösgs. mittel cm^3	cm^3 10% Base-acetat	gr Base-nitrat	HNO_3 ber. gr	HNO_3 gef. gr	Fehler	Bemerkungen
1.	0,1019	150	10	0,3790	0,0635	0,0638	+ 0,0003	2 cm^3 Schwefelsäure von 10%
2.	0,1044	180	8	0,3878	0,0651	0,0653	+ 0,0002	5 cm^3 „ „ „
3.	0,1054	200	8	0,3903	0,0657	0,0657	—	5 cm^3 „ „ „
4.	0,1556	200	10	0,5748	0,0970	0,0968	− 0,0002	10 cm^3 „ „ „
5.	0,1094	150	10	0,4030	0,0682	0,0679	− 0,0003	2 cm^2 „ „ „ und 5 Tropfen konz. H_3PO_4
6.	$AgNO_3$ 0,1342	150	10	0,2937	0,0498	0,0495	− 0,0003	5 cm^3 H_2SO_4 von 10%

Sämtliche Analysen wurden in verdünnt schwefelsaurer Lösung ausgeführt.

Es interessierte uns vor allen Dingen, die Ausfällbarkeit von Nitration neben Chlorion und Sulfation zu untersuchen. Schwefelsäure und Phosphorsäure scheinen merkwürdigerweise die einzigen von den bisher studierten anorganischen Säuren (HJ, HBr, HNO_2, $HClO_3$, $HClO_4$, $HBrO_3$) zu sein, welche leicht lösliche Salze bilden mit α-Dinaphto-dimethylamin. Deswegen stören Sulfation und Phosphation die Ausfällung von Nitration gar nicht. Das Chlorhydrat dagegen ist ziemlich schwer löslich:

300 cm^3 Wasser von 21° lösten 0,2916 gr salzsaures Salz

100 cm^3 Wasser von 21° lösten 0,0972 gr salzsaures Salz.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden so ausgeführt, dass bestimmte Mengen Substanz mit dem Lösungsmittel geschüttelt wurden.

1. 0,7242 gr Nitrat wurden 2 Stunden mit 100 cm^3 Wasser von 24° geschüttelt, auf Goochtiegel gespült, mit 150 cm^3 Wasser nachgewaschen. Gelöst waren 0,0002 gr Nitrat; 100 cm^3 lösen bei 24° also ungefähr 0,00004 gr des Nitrates.

2. 100 cm^3 Wasser von 100° lösen 0,0795 gr Nitrat.

3. 100 cm^3 Äthylalkohol von 21° lösen 0,0446 gr Nitrat.

Schliesslich wurde noch die Grenze der Reaktion auf Nitration bestimmt:

0,1015 gr Kaliumnitrat wurden in genau 1000 cm^3 Wasser von 20° gelöst. In dieser Verdünnung, 1 : 10000 ca., erhält man mit einigen Tropfen 10-proz. Basenacetatlösung sofort einen kräftigen Niederschlag. Werden 100 cm^3 dieser Standardlösung auf 1000 cm^3 verdünnt, dann haben wir das Kaliumnitrat in einer Konzentration von ca. 1 : 100000. Auch diese Lösung gibt nach Zusatz von einigen Tropfen Basenacetatlösung zunächst Opalescenz und nach kurzem Stehen deutlichen Niederschlag. Verdünnt man 100 cm^3 dieser Lösung, welche 0,001 gr Nitrat enthalten, weiter mit 100 cm^3 Wasser, so beginnt auch hier in wenigen Minuten deutliche Opalescenz, hervorgerufen durch Krystallflimmer. Allein hier glauben wir die Grenze der Reaktion annehmen zu müssen, da unser destilliertes Wasser mit dem Basenacetat ebenfalls eine Opalescenz erzeugt, die allerdings immer noch beträchtlich schwächer ist als die der verdünnten Lösung. 0,0005 gr Kaliumnitrat entsprechen 0,0003 gr Salpetersäure im Liter. Da sich die Molekulargewichte von KNO_3 : HNO_3 verhalten wie 1 : 0,623, so kommt man zu fabelhaften Verdünnungen, in denen Salpetersäure noch nachgewiesen werden kann.

Bei einem weiteren Versuch wurden mit einer Lösung von 0,1000 gr KNO_3 im Liter dieselben Verdünnungen geprüft und analoge Resultate gefunden. Für „Nitron“[1]), welches vergleichsweise hier angeführt sein möge, ist diese Grenze bei einer Verdünnung von 1 : 60000 bei 20°.

Bei der Reduktion des β-Naphtonitrils wurde eine analoge Base, das sekundäre β-Dinaphto-dimethylamin erhalten. Das Nitrat dieser Base ist jedoch relativ leicht löslich, so dass es für gravimetrische Bestimmungen nicht in Betracht kommen kann.

10 cm^3 Wasser von 20° lösen 0,0260 gr β-Basenitrat.

Alle hier angeführten Löslichkeitsbestimmungen besitzen vorläufig bloss annähernden Wert.

---

[1]) *M. Busch*, B. **38**, 361 (1905); *A. Gutbier*, C. **1905**, I. 1274.

Curriculum vitae.

Am 6. September 1898 wurde ich, *Fritz Becherer*, in Lutterbach (b. Mülhausen) geboren, als Sohn des Friedrich Becherer, Oberbahnsekretär und seiner Gattin Julia, geb. Brunner, beide aus Rust (Baden).

Ich besuchte die hiesige Primarschule, dann die untere und obere Realschule. Im Frühjahr 1917 wurde ich zum deutschen Militärdienst eingezogen, kurz vor der Schlussprüfung. Im Sommer 1917 wurde ich in Freiburg i. Br. zur Maturitätsprüfung zugelassen und erwarb an der dortigen oberen Realschule das Reifezeugnis. Seit meiner Rückkehr nach Basel, im Oktober 1919, widmete ich mich an der hiesigen Universität dem Studium der Chemie, zuerst in der anorganischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter, dann in der organischen Abteilung bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe. Im Sommer 1921 durfte ich Vorlesungsassistent bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter sein, im Winter 1921 absolvierte ich das Vorexamen in anorganischer Chemie und ein Jahr später dasjenige in organischer und physikalischer Chemie. Im Sommer 1922 assistierte ich die Vorlesungen von Herrn Prof. Dr. H. Rupe und begann im Winter 1922/23 vorliegende Arbeit. Seit März 1923 arbeitete ich als Privatassistent im Privatlaboratorium von Herrn Prof. Dr. H. Rupe und habe im Frühjahr 1924 meine Dissertation abgeschlossen. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, meinen tiefsten Dank auszusprechen für die mannigfaltigen Ratschläge und vielen Belehrungen, die er mir während meiner Assistentenzeit zuteil werden liess.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: H. Rupe, Fr. Fichter, A. L. Bernoulli, A. Hagenbach, H. Zickendraht, H. Veillon, P. Ruggli, C. Schmidt, H. Preiswerk, M. Reinhard, E. Bernoulli.

Allen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu grossem Dank verpflichtet, namentlich aber den Herren Professoren Dr. H. Rupe und Dr. F. Fichter für ihre Bemühungen um die Förderung meiner Studien.